

549668

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 9 月 30 日 (30.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/083330 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09J 7/02 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NL, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003484
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 16 日 (16.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-072775 2003 年 3 月 17 日 (17.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): リンテック株式会社 (LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒173-0001 東京都板橋区本町2-3-23 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 所司 悟 (SHOSHI, Satoru) [JP/JP]; 〒335-0005 埼玉県蕨市錦町5-14-42 リンテック株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 折口 信五 (ORIGUCHI, Shingo); 〒105-0003 東京都港区西新橋一丁目14番7号 西新橋杉浦ビル3階 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET FOR PROTECTING SURFACE AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 表面保護用粘着シート及びその製造方法

(57) Abstract: A pressure-sensitive adhesive sheet for protecting a surface, wherein a pressure-sensitive adhesive layer, a cured urethane (meth)acrylate layer, a hard coat layer and optionally a protect film are successively laminated; and a method for producing said sheet, which comprises applying a urethane (meth)acrylate on the surface of a releasing agent layer of a plastic film having the releasing agent layer, followed by curing, to provide a cured urethane (meth)acrylate layer, applying a hard coat agent on the surface of the cured urethane (meth)acrylate layer, followed by hardening, to provide a hard coat layer, optionally pasting a process film on the surface of the hard coat layer, then releasing the above plastic film having a releasing agent layer, and subsequently forming a pressure-sensitive adhesive layer. The pressure-sensitive adhesive sheet for protecting a surface can be used for imparting excellent resistance to marring, to water and to a chemical, is reduced in distortion, and can achieve an improved definition of an image and the reduction of the thickness of such a sheet.

(57) 要約: 本発明は、離型剤層を有するプラスチックフィルムの離型剤層の表面に、ウレタン(メタ)アクリレート塗布、硬化して、硬化したウレタン(メタ)アクリレート層を設け、その硬化したウレタン(メタ)アクリレート層の表面にハードコート剤を塗布、硬化して、ハードコート層を設け、そのハードコート層の表面に必要に応じて工程フィルムを貼合し、次いで、前記離型剤層を有するプラスチックフィルムを剥離し、その硬化したウレタン(メタ)アクリレート層の露出した表面に粘着剤層を形成することにより、粘着剤層、硬化したウレタン(メタ)アクリレート層、ハードコート層及び必要に応じてプロテクトフィルムを順次積層した構造にした表面保護用粘着シートに関する。本発明の表面保護用粘着シートは、プリンターにより出力される写真等の画像紙や、ディスプレイ等の表面に優れた耐擦傷性、耐水性や耐薬品性を付与でき、また歪みが少なく、画像の鮮明性を向上させることができ、さらに表面保護用粘着シートの厚みを薄くすることができる。

WO 2004/083330 A1

明細書

表面保護用粘着シート及びその製造方法

技術分野

本発明は、カラープリンターなどのプリンターにより出力される写真等の画像紙や、ディスプレイ等の表面に貼付する表面保護用粘着シート及びその製造方法に関する。

背景技術

近年、カラープリンターの技術革新はめざましく、出力される写真等の画像の鮮明性、精細性はもはや従来の現像フィルム写真とほぼ同等のレベルになっている。しかし、プリンターにより出力される写真等の画像紙は、現像フィルム写真に比べると、表面に耐擦傷性、耐水性や耐薬品性が劣るという問題がある。さらに、プリンターにより出力される写真等の画像紙は、大表面化に伴い、表面に耐擦傷性、耐水性や耐薬品性がますます強く要望されるようになっている。

この要望に対応するために、プリンターにより出力される写真等の画像紙の表面にプロテクトフィルムを貼付することが考えられる。従来、このプロテクトフィルムとしては、透明プラスチックフィルムの表面にハードコート層を設け、裏面に粘着剤層を設けた表面保護用粘着シートが提案されている（例えば、特開2001-260549号公報参照）。

また、LCD（液晶ディスプレイ）、PDP（プラズマディスプレイ）、CRT（ブラウン管）などのディスプレイの表面の埃や、汚れ、傷などを保護するために、また、耐水性、耐薬品性を付与させるために、ディスプレイの表面にプロテクトフィルムを貼付することが考えられる。

しかし、プロテクトフィルムとして従来の表面保護用粘着シートを使用する場合、従来の表面保護用粘着シートは延伸成形された基材フィルムに粘着剤層を設けたものであり、延伸成形された基材フィルムの歪などによる視認性が低下するという問題があった。

また、従来の表面保護用粘着シートの表面に耐擦傷性を付与する場合、延伸成形された基材フィルムにハードコート層を施す必要があり、その基材フィルムを製膜する際に使用される滑剤が基材フィルムの表面に残り、残った滑剤の突起によってハードコート層に欠点が生じ、鮮明性が十分でないという問題があった。

発明の開示

本発明は、プリンターにより出力される写真等の画像紙や、ディスプレイ等の表面に優れた耐擦傷性、耐水性や耐薬品性を付与でき、また歪が少なく、画像の鮮明性を向上させることができ、さらに表面保護用粘着シートの厚みを薄くすることができる表面保護用粘着シートを提供することを目的とする。

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、被着体に貼付された状態で延伸成形された基材フィルムがない構成にすることに着目し、粘着剤層、硬化したウレタン（メタ）アクリレート層及びハードコート層を順次積層した構成にすることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、粘着剤層、硬化したウレタン（メタ）アクリレート層及びハードコート層が順次積層されていることを特徴とする表面保護用粘着シートを提供するものである。

また、本発明は、上記表面保護用粘着シートにおいて、硬化したウレタン（メタ）アクリレート層が、重量平均分子量2000以上の2官能ウレタン（メタ）アクリレートを硬化させたものである表面保護用粘着シートを提供するものである。

また、本発明は、上記表面保護用粘着シートにおいて、硬化したウレタン（メタ）アクリレート層の厚みが2～30 μm であり、ハードコート層の厚みが2～20 μm である表面保護用粘着シートを提供するものである。

また、本発明は、上記表面保護用粘着シートにおいて、ハードコート層が、フィラーを含有したハードコート層である表面保護用粘着シートを提供するものである。

また、本発明は、離型剤層を有するプラスチックフィルムの離型剤層の表面に、

ウレタン（メタ）アクリレートを塗布、硬化して、硬化したウレタン（メタ）アクリレート層を設け、その硬化したウレタン（メタ）アクリレート層の表面にハードコート剤を塗布、硬化して、ハードコート層を設け、そのハードコート層の表面に工程フィルムを貼合し、次いで、前記離型剤層を有するプラスチックフィルムを剥離し、その硬化したウレタン（メタ）アクリレート層の露出した表面に粘着剤層を形成することを特徴とする表面保護用粘着シートの製造方法を提供するものである。

発明を実施するための好ましい態様

本発明の表面保護用粘着シートにおける硬化したウレタン（メタ）アクリレート層は、ウレタン（メタ）アクリレートを含有する硬化性組成物を塗布して紫外線や電子線などの電離放射線を照射して硬化させて形成できる。

ウレタン（メタ）アクリレートは、紫外線や電子線などの電離放射線を照射されることにより、硬化されるものである。

ウレタン（メタ）アクリレートとしては、ポリオールにウレタン結合を介して（メタ）アクリロイル基が結合されている（メタ）アクリレートが挙げられ、通常ポリオール、ジイソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレートとの反応物が挙げられる。

ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等が挙げられ、ポリエーテルポリオールが好ましい。また、ポリオールは、脂肪族ポリオール、芳香族ポリオール等が挙げられるが、脂肪族ポリオールが好ましい。ジイソシアネートとしては、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートなどが挙げられるが、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートが好ましい。水酸基含有（メタ）アクリレートとしては、ヒドロキシアリール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシシクロアルキル（メタ）アクリレートなどが挙げられるが、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが好ましい。なお、2官能ウレタン（メタ）アクリレートとしては、ポリオールとしてジオールを使用したものが挙げられる。

ウレタン（メタ）アクリレートは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を

組合せて用いてもよい。また、所望に応じて、スチレンやビニルピロリドンなどのビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、3官能以上のウレタン(メタ)アクリレートなどの重合性化合物を併用してもよい。

ウレタン(メタ)アクリレートは、重量平均分子量が2000以上の2官能ウレタン(メタ)アクリレートが好ましい。重量平均分子量が2000未満であると、表面保護用粘着シートを曲面に貼付したときに、硬化したウレタン(メタ)アクリレート層にクラックが発生する恐れがある。2官能ウレタン(メタ)アクリレートの重量平均分子量は、3000~20000がより好ましく、5000~15000が特に好ましい。2官能ウレタン(メタ)アクリレートの含有量は、2官能ウレタン(メタ)アクリレートとその他の重合性化合物の合計量の80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上が特に好ましい。2官能ウレタン(メタ)アクリレートには、少量の3官能ウレタン(メタ)アクリレートを併用してもよい。

ウレタン(メタ)アクリレートを含有する硬化性組成物には、アセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、ベンゾインメチルエーテルなどの光重合開始剤や、トルエン、1-メトキシ-2-プロパノール、イソプロピルアルコール、メチルイソブチルケトン、エチルセロソルブなどの溶剤を含有させることができる。

本発明においては、硬化されたウレタン(メタ)アクリレート層は、画像の鮮明性を向上させるには、透明性を有することが好ましい。

本発明の表面保護用粘着シートの製造方法においては、硬化されたウレタン(メタ)アクリレート層は、プラスチックフィルムの表面に設けられた離型剤層の表面に、ウレタン(メタ)アクリレートを含有硬化性組成物を塗布し、その塗布膜に紫外線などを照射し、硬化させることにより形成される。

紫外線の照射量は、ウレタン(メタ)アクリレートが硬化する量であればよく、特に制限ないが、通常紫外線ランプ等により照度 $50\sim300\text{ mW/cm}^2$ 、光量 $30\sim800\text{ mJ/cm}^2$ の範囲で照射する。

硬化されたウレタン(メタ)アクリレート層の厚みは、 $2\sim30\text{ }\mu\text{m}$ が好まし

く、3～25 μm が特に好ましい。

離型剤層付きプラスチックフィルムに使用されるプラスチックフィルムとしては、例えば、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン等のポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン等のポリプロピレン系樹脂、ポリメチル-1-ペンテン/エチレン/環状オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン樹脂、ナイロン-6、ナイロン-6, 6、ナイロン-6, 10、ナイロン-6, 12等のポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、それらの共重合体、ポリエチレンナフタレート、脂肪族ポリエステル等のポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリイミド、フッ素系樹脂、またはこれらのいずれかを含む共重合体、ポリマーブレンド、ポリマーアロイなどのフィルムが使用できるが、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂のフィルムが好ましく用いられる。

プラスチックフィルムの厚さは特に限定されないが、通常10～300 μm 程度である。

離型剤層付きプラスチックフィルムにおける離型剤層は、離型剤により構成される。離型剤としては、種々の離型剤を使用できるが、アルキド樹脂、シリコーン樹脂、ポリオレフィン樹脂等が挙げられ、アルキド樹脂、ポリオレフィン樹脂が好ましい。離型剤は1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

アルキド樹脂としては、グリセリンとフタル酸又は無水フタル酸との縮合重合体(ストレートアルキド樹脂)、及びストレートアルキド樹脂の変性体である変性アルキド樹脂が挙げられる。変性アルキド樹脂としては、アクリル変性アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、フェノール変性アルキド樹脂、ウレタン変性アルキド樹脂等が挙げられる。これらのうち、アルキド樹脂としては、アクリル変性アルキド樹脂が好ましい。

なお、アルキド樹脂には、シリコーン樹脂を混合させてもよい。アルキド樹脂とシリコーン樹脂を混合して用いる場合には、アルキド樹脂の配合割合は、70～95質量%が好ましい。

また、ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン-プロピレン共重合樹脂、ポリブテン樹脂等が挙げられる。これらのうち、ポリエチレン樹脂が好ましい。

離型剤層の厚さは、通常 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.01\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ が特に好ましい。

また、離型剤層表面が細かい凹凸形状になっていると、硬化されたウレタン（メタ）アクリレート層の表面も細かい凹凸形状にすることができ、写真などの画像紙に貼付された場合に、写真などの画像の表面を艶消しすることができる艶消しタイプの表面保護用粘着シートにすることができる。細かい凹凸形状の表面粗さは、中心線平均粗さ（ R_a ）で $0.15\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.2\sim 0.4\text{ }\mu\text{m}$ が特に好ましい。離型剤層表面を細かい凹凸形状にする方法としては、離型剤層表面にエンボス加工を施したり、表面が細かい凹凸形状のプラスチックフィルムの上に薄く離型剤層を塗布形成する等の方法が挙げられる。

本発明においては、硬化されたウレタン（メタ）アクリレート層の表面には、ハードコート層が設けられている。

ハードコート層は、ハードコート剤の硬化物により構成される。

ハードコート剤としては、熱硬化性ハードコート剤、紫外線硬化性ハードコート剤などの種々の硬化性ハードコート剤が挙げられるが、紫外線硬化性ハードコート剤が好ましい。熱硬化性ハードコート剤としては、シリコン系ハードコート剤などが挙げられる。

紫外線硬化性ハードコート剤としては、紫外線を照射されることにより、硬化される紫外線硬化性物質であり、不飽和モノマー、オリゴマー、樹脂又はそれらを含む組成物などが挙げられる。その具体例としては、アクリレート、ウレタンアクリレートやポリエステルアクリレート等の3官能基以上を有する多官能の紫外線硬化型のアクリル系化合物が挙げられ、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレ

ート、トリアリル（メタ）アクリレート等が好ましい。

ハードコート剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

ハードコート層は、紫外線硬化性物質を含有する硬化性組成物を塗布して紫外線照射して硬化させて形成できる。

ハードコート層の厚みは、特に制限ないが、通常1～50 μm が好ましく、2～30 μm がより好ましく、3～20 μm が特に好ましい。

ハードコート剤には、フィラーを含有させることもできる。フィラーを含有させることにより、防眩性を与えることができる。

フィラーとしては、無機フィラー、有機フィラーが挙げられる。無機フィラーとしては、シリカ、アルミナ、酸化チタンなどの無機酸化物などが挙げられ、これらの無機酸化物ゲルが好ましい。有機フィラーとしては、架橋ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン微粒子、ポリスチレン微粒子、シリコーンパウダーなどが挙げられる。

フィラーの粒径は、小さい方が好ましく、平均粒径が0.3～5 μm であることが特に好ましい。

フィラーの含有量は、ハードコート層の0.1～20質量%が好ましく、1～10質量%が特に好ましい。このようなフィラーをハードコート層に含有させることにより、ヘイズ値が3～30%の範囲にある適度な防眩性を有する表面保護用粘着シートを得ることができる。

ハードコート剤には、熱硬化触媒、光重合開始剤や、溶剤などを適宜含有させることができる。熱硬化触媒としては、種々の酸触媒を用いることができ、具体的には、例えば、塩酸、硫酸などが挙げられる。光重合開始剤や溶剤は、上記と同様なものが挙げられる。

ハードコート層は、表面硬度が高いものが好ましい。

本発明においては、ハードコート層は、画像の鮮明性を向上させるには、透明性を有することが好ましい。

本発明の表面保護用粘着シートの製造方法においては、硬化されたウレタン（メタ）アクリレート層の表面に、ハードコート剤を塗布、硬化させることによりハ

ードコート層を設ける。ハードコート剤が紫外線硬化性ハードコート剤である場合、紫外線硬化性ハードコート剤を塗布し、その塗布膜に紫外線を照射し、硬化させることによりハードコート層が形成される。紫外線硬化性ハードコート剤を硬化させるために使用される紫外線の照射量は、上記と同様である。

ハードコート層の厚みは、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

ハードコート層の表面には、必要に応じてプロテクトフィルムが積層されてもよい。プロテクトフィルムは、本発明の表面保護用粘着シートの搬送時、被着体への貼付時などに表面保護用粘着シートを保護するため、また、表面保護用粘着シートの製造時に工程フィルムとして、用いられる。

プロテクトフィルムとしては、プラスチックフィルムの表面に粘着剤層を設けたものが挙げられる。

プラスチックフィルムとしては、上記したものが挙げられ、好ましいものも同様である。また、プラスチックフィルムの表面は、粘着剤層との接着力を挙げるために、表面処理したものが好ましい。

粘着剤層に使用される粘着剤としては、後述する粘着剤と同様なものが挙げられるが、本発明の表面保護用粘着シートを被着体に貼付した後に、プロテクトフィルムの粘着剤層がハードコート層との界面で剥がし易いように、粘着力が小さいものが好ましい。粘着力は、 $0.1 \sim 2 \text{ mN} / 25 \text{ mm}$ が好ましく、 $0.15 \sim 1 \text{ mN} / 25 \text{ mm}$ が特に好ましい。なお、本明細書において、粘着力はJIS Z 0237に準拠して測定された値である。粘着剤層の厚みは、 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

ハードコート層の表面にプロテクトフィルムを積層するには、プロテクトフィルムの粘着剤層面をハードコート層の表面に貼付すればよい。

本発明においては、硬化したウレタン（メタ）アクリレート層のハードコート層が設けられている反対側の表面には、粘着剤層が設けられている。

粘着剤層に使用される粘着剤は、例えば、天然ゴム系粘着剤、合成ゴム系粘着剤、アクリル樹脂系粘着剤、ポリビニルエーテル樹脂系粘着剤、ウレタン樹脂系粘着剤、シリコーン樹脂系粘着剤などが挙げられる。合成ゴム系粘着剤の具体例

としては、スチレンーブタジエンゴム、ポリイソブチレンゴム、イソブチレンーイソプレンゴム、イソプレンゴム、スチレンーイソプレンブロック共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーエチレンーブチレンブロック共重合体、エチレンー酢酸ビニル熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。アクリル樹脂系粘着剤の具体例としては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ー2ーエチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、アクリロニトリルなどの単独重合体もしくは共重合体などが挙げられる。ポリビニルエーテル樹脂系粘着剤の具体例としては、ポリビニルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテルなどが挙げられる。シリコーン樹脂系粘着剤の具体例としては、ジメチルポリシロキサンなどが挙げられる。これらの粘着剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

また、上記粘着剤層には、必要に応じて粘着付与剤、軟化剤、老化防止剤、填料、染料又は顔料などの着色剤などを配合することができる。粘着付与剤としては、ロジン系樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペン樹脂、芳香族炭化水素変性テルペン樹脂、石油樹脂、クマロン・インデン樹脂、スチレン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン樹脂などが挙げられる。軟化剤としては、プロセスオイル、液状ゴム、可塑剤などが挙げられる。填料としては、シリカ、タルク、クレイ、炭酸カルシウムなどが挙げられる。

粘着剤層の粘着力は、 $2 \sim 30 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ が好ましく、 $5 \sim 25 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ が特に好ましい。

粘着剤層の厚みは、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である。

本発明の表面保護用粘着シートの製造方法においては、硬化したウレタン（メタ）アクリレート層を形成する際に使用した離型剤層付きプラスチックフィルムを剥離後、硬化したウレタン（メタ）アクリレート層の露出された表面に、粘着剤層を設ける。

粘着剤層は、硬化したウレタン（メタ）アクリレート層に粘着剤を直接塗布、形成してもよく、また、剥離フィルムの剥離剤層面に粘着剤を塗布、乾燥させ粘着剤層を形成した後、硬化したウレタン（メタ）アクリレート層が設けられたブ

ラスチックフィルムと貼り合わせてもよい。粘着剤層の形成方法としては、特に制限なく種々の方法を用いることができ、例えば、エアナイフコーター、ブレードコーター、バーコーター、グラビアコーター、ロールコーター、カーテンコーター、ダイコーター、ナイフコーター、スクリーンコーター、マイヤーバーコーター、キスコーターなどが挙げられる。

本発明においては、粘着剤層は、画像の鮮明性を向上させるには、透明性を有することが好ましい。

粘着剤層の表面は、離型フィルムで覆ってもよい。

離型フィルムとしては、種々の離型フィルムを使用することができ、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアリレートなどの各種樹脂よりなるフィルムや、ポリエチレンラミネート紙、ポリプロピレンラミネート紙、クレーコート紙、樹脂コート紙、グラシン紙等の各種紙材を基材とし、この基材の粘着剤層との接合面に、必要により剥離処理が施されたものを用いることができる。

この場合、剥離処理の代表例としては、シリコン系樹脂、長鎖アルキル系樹脂、フッ素系樹脂等の剥離剤よりなる剥離剤層の形成が挙げられる。

離型フィルムの厚みは、特に制限されず、適宜選定すればよい。

本発明の表面保護用粘着シートの製造方法としては、離型剤層を有するプラスチックフィルムの離型剤層の表面に、ウレタン（メタ）アクリレート塗布、硬化して、硬化したウレタン（メタ）アクリレート層を設け、その硬化したウレタン（メタ）アクリレート層の表面にハードコート剤塗布、硬化して、ハードコート層を設け、そのハードコート層の表面に工程フィルムを貼合し、次いで、前記離型剤層を有するプラスチックフィルムを剥離し、その硬化したウレタン（メタ）アクリレート層の露出した表面に粘着剤層を形成する方法が好ましい。

工程フィルムとしては、前記したプロテクトフィルムを使用することができる。工程フィルムを用いることにより、離型剤層を有するプラスチックフィルムを剥離したときに、硬化したウレタン（メタ）アクリレート層にたるみや伸びが発生しなくなるので粘着剤層を形成する際の作業性がよい。

本発明の表面保護用粘着シートを被着体に貼付するには、粘着シートの粘着剤

層の表面に離型フィルムが覆われている場合はその離型フィルムを剥ぎ取り、その粘着剤層を被着体の表面に密着させることにより、行うことができる。

表面保護用粘着シートを被着体に貼付した後、プロテクトフィルムが積層されている場合はそのプロテクトフィルムを取り除き、被着体の表面に硬化したウレタン（メタ）アクリレート層及びハードコート層の積層物を形成させることができる。

本発明の表面保護用粘着シートは、写真等の画像紙の表面や、ディスプレイ、タッチパネルの最表面に貼付することができ、また、LCDやタッチパネル内部の各部材に貼付して保護用として使用することができる。

実施例

次に、本発明を実施例により具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの例によって、何ら限定されるものではない。

（実施例１）

<紫外線硬化性ウレタンアクリレート組成物Aの調製>

2官能ウレタンアクリレート（日本合成化学（株）製、製品名「紫光UV-3520TL」、重量平均分子量14000、固形分濃度70質量％）100質量部と、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製、製品名「イルガキュア184」）3.5質量部を混合し、さらに希釈溶剤としてトルエン／エチルセロソルブ（質量比：1／1）の混合液を混合し、固形分濃度を50質量％に調整し、紫外線硬化性ウレタンアクリレート組成物Aを得た。

<ハードコート剤液Cの調製>

光重合開始剤を含有した紫外線硬化性ハードコート剤（荒川化学工業（株）製、製品名「ビームセット575CB」、ウレタンアクリレートとペンタエリスリトリルトリアクリレートの混合物、固形分濃度100質量％）に、希釈溶剤としてトルエンを用いて固形分濃度を50質量％に調整し、ハードコート剤液Cを調製した。

<表面保護用粘着シートの作成>

ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ $38\mu\text{m}$ ）の表面に離型剤としてアクリル変性アルキド樹脂がコーティング、乾燥され、アクリル変性アルキド樹脂層（厚さ $0.2\mu\text{m}$ ）が形成された離型フィルム（リンテック（株）製、製品名「PET38AL-5」）のアルキド樹脂層の表面に、前記紫外線硬化性ウレタンアクリレート組成物Aを硬化後の厚さが $10\mu\text{m}$ になるように、マイヤーバーNo. 16で塗布し、 100°C で1分間乾燥後、これに紫外線（照度 $120\text{mW}/\text{cm}^2$ 、光量 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）を照射して、紫外線硬化したウレタンアクリレート層を形成した。

次いで、紫外線硬化したウレタンアクリレート層の表面に、ハードコート剤液Cを硬化後の厚さが $5\mu\text{m}$ になるように、マイヤーバーNo. 16で塗布し、 80°C で1分間乾燥後、これに紫外線（照度 $120\text{mW}/\text{cm}^2$ 、光量 $250\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）を照射して、ハードコート層を形成した。

さらに、プロテクトフィルムとしてポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ $38\mu\text{m}$ ）の表面に厚さ $25\mu\text{m}$ のアクリル系粘着剤層及びシリコン系離型剤層を有する離型フィルムを順次積層した離型フィルム付きプロテクトフィルム（リンテック（株）製、製品名「AS PET38 M0003-27」、粘着力 $0.2\text{mN}/25\text{mm}$ ）の離型フィルムを剥離して、そのアクリル系粘着剤層面を上記ハードコート層の表面に、貼付した。

次いで、アクリル変性アルキド樹脂層が形成された離型フィルムを剥離し、露出した紫外線硬化したウレタンアクリレート層の表面に、ポリエチレンテレフタレートフィルムにシリコン系樹脂を塗布した離型フィルム（リンテック（株）製、製品名「SP-PET3811」、厚さ $38\mu\text{m}$ ）の表面に、アクリル系粘着剤（リンテック（株）製、製品名「PA-T1」）が塗布され、アクリル系粘着剤層（厚さ $20\mu\text{m}$ 、粘着力 $20\text{N}/25\text{mm}$ ）が形成されたフィルムを、該アクリル系粘着剤層面で貼合し、表面保護用粘着シートを作成した。

（実施例2）

実施例1において、紫外線硬化性ウレタンアクリレート組成物Aの代わりに、下記に示す紫外線硬化性ウレタンアクリレート組成物Bを用いた以外は、実施例1と同様にして、表面保護用粘着シートを作成した。

<紫外線硬化性ウレタンアクリレート組成物Bの調製>

2官能ウレタンアクリレート（共栄社化学（株）製、製品名「UF-503LN」、重量平均分子量8000、固形分濃度70質量%）100質量部と、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製、製品名「イルガキュア184」）3.5質量部を混合し、さらに希釈溶剤としてトルエン／エチルセロソルブ（質量比：1／1）の混合液を混合し、固形分濃度を50質量%に調整し、紫外線硬化性ウレタンアクリレート組成物Bを得た。

（実施例3）

実施例1において、ハードコート剤液Cの代わりに、下記に示すハードコート剤液Dを用いた以外は、実施例1と同様にして、表面保護用粘着シートを作成した。

<ハードコート剤液Dの調製>

光重合開始剤を含有した紫外線硬化性ハードコート剤（大日精化工業（株）製、製品名「セイカビームEXF-01L」、固形分濃度100質量%）に、平均粒径1.4 μm のシリカゲル（富士シリシア化学（株）、製品名「サイシリア310」）を5質量部添加し、さらに希釈溶剤としてトルエンを用いて固形分濃度を50質量%に調整し、ハードコート剤液Dを調製した。

（比較例1）

ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ50 μm 、東レ社製）の表面に、実施例1で使用したハードコート剤液を硬化後の厚さが5 μm になるように、マイヤーバーNo. 8で塗布し、80℃で1分間乾燥した後、これに紫外線（照度120 mW/cm^2 、光量250 mJ/cm^2 ）を照射して、ハードコート層を形成した。

次に、ハードコート層が形成された反対側のポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に、ポリエチレンテレフタレートフィルムにシリコン系樹脂を塗布した離型フィルム（リンテック（株）製、製品名「SP-PET3811」、厚さ38 μm ）の表面に、アクリル系粘着剤（リンテック（株）製、製品名「PART1」）が塗布され、アクリル系粘着剤層（厚さ5 μm ）が形成されたフィルムを、

該アクリル系粘着剤層面で貼合し、表面保護用粘着シートを作成した。

(性能評価)

実施例及び比較例で作成した表面保護用粘着シートを、下記の評価方法により、性能を評価し、その結果を表1に示した。

<ヘイズ、全光線透過率>

表面保護用粘着シートの離型フィルムを剥がし、1 mm厚のガラス板に貼付し、プロテクトフィルムを剥がし、ヘイズメーター（日本電色工業（株）製、商品名「NDH 2000」）を用いて、JIS K 7105に従ってヘイズ及び全光線透過率を測定した。

<60° 鏡面光沢度>

表面保護用粘着シートの離型フィルムを剥がし、1 mm厚のガラス板に貼付し、プロテクトフィルムを剥がし、ハードコート層の表面の60° 光沢度を、JIS K 7105に従って、光沢度測定機（日本電色工業（株）製、商品名「VG 2000」）を用いて測定した。

<耐擦傷性>

表面保護用粘着シートの離型フィルムを剥がし、1 mm厚のガラス板に貼付し、プロテクトフィルムを剥がし、ハードコート層の表面をスチールウール#0000で荷重 $9.8 \times 10^{-3} \text{ N/mm}^2$ で擦った後に目視で観察し、下記の基準で評価した。

○：傷が付かない。

×：傷が付いた。

<鉛筆硬度>

ハードコート層の表面の鉛筆硬度を、JIS K 5600に従って測定した。

<耐折れ曲げ性>

表面保護用粘着シートの離型フィルムを剥離し、ハードコート層を外側にして直径10 mmの鉄棒に巻き付け、表面保護用粘着シートのプロテクトフィルムを剥がした後クラックの発生の有無を目視で観察し、下記の基準で評価した。

○：クラックの発生がない。

×：クラックの発生がある。

<目視鮮明性>

インクジェットカラープリンターにより印刷したカラー写真紙の画像面の表面に、表面保護用粘着シートを、離型フィルムを剥がした後、粘着剤層で貼り合わせ、次に表面保護用粘着シートのプロテクトフィルムを剥がし、60°の角度から目視したときの写真画像の鮮明性（色の濃淡等）を官能評価した。

◎：鮮明性が極めて良好である。

○：鮮明性が良好である。

×：鮮明性が不良である。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
ヘイズ (%)	0.2	0.2	8.5	1.4
全光線透過率	92.0	91.8	91.5	90.5
60° 鏡面光沢度	160	158	85	162
耐擦傷性	○	○	○	○
鉛筆硬度	H	H	H	H
耐折れ曲げ性	○	○	○	×
目視鮮明性	◎	◎	○	×

上記実施例の本発明の表面保護用粘着シートは、ハードコート層の表面の鉛筆硬度が好ましい範囲であるHB以上、特に好ましい範囲であるH以上という優れた硬度を有し、全光線透過率が好ましい範囲である80%以上、より好ましい範囲である85%以上、特に好ましい範囲である90%以上という優れた透明性を有したものであり、また、耐折れ曲げ性に優れており、プリンターにより出力される写真等の画像紙等の表面に優れた耐擦傷性、耐水性や耐薬品性を付与できたものであり、また歪が少なく、画像の鮮明性が優れたものであり、さらに表面保護用粘着シートの厚みを薄くすることができた。

請求の範囲

1. 粘着剤層、硬化したウレタン（メタ）アクリレート層及びハードコート層が順次積層されていることを特徴とする表面保護用粘着シート。

2. 硬化したウレタン（メタ）アクリレート層が、重量平均分子量2000以上の2官能ウレタン（メタ）アクリレートを硬化させたものである請求項1記載の表面保護用粘着シート。

3. 硬化したウレタン（メタ）アクリレート層の厚みが2～30 μ mであり、ハードコート層の厚みが2～20 μ mである請求項1又は2記載の表面保護用粘着シート。

4. ハードコート層が、フィラーを含有したハードコート層である請求項1～3のいずれかに記載の表面保護用粘着シート。

5. 離型剤層を有するプラスチックフィルムの離型剤層の表面に、ウレタン（メタ）アクリレートを塗布、硬化して、硬化したウレタン（メタ）アクリレート層を設け、その硬化したウレタン（メタ）アクリレート層の表面にハードコート剤を塗布、硬化して、ハードコート層を設け、そのハードコート層の表面に工程フィルムを貼合し、次いで、前記離型剤層を有するプラスチックフィルムを剥離し、その硬化したウレタン（メタ）アクリレート層の露出した表面に粘着剤層を形成することを特徴とする表面保護用粘着シートの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003484

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09J7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09J7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-287308 A (Lintec Corp.), 16 October, 2001 (16.10.01), Claims; Par. Nos. [0025] to [0027], [0055] (Family: none)	1-5
Y	JP 11-189762 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 13 July, 1999 (13.07.99), Claims; Par. Nos. [0026] to [0027] (Family: none)	1-5
P,A	JP 2003-96410 A (Lintec Corp.), 03 April, 2003 (03.04.03), Claims (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 April, 2004 (12.04.04)

Date of mailing of the international search report

11 May, 2004 (11.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09J7/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09J7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-287308 A (リンテック株式会社) 2001. 10. 16 特許請求の範囲 【0025】 - 【0027】 【0055】 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 11-189762 A (日本化薬株式会社) 1999. 07. 13 特許請求の範囲 【0026】 - 【0027】 (ファミリーなし)	1-5
PA	JP 2003-96410 A (リンテック株式会社) 2003. 04. 03 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 04. 2004

国際調査報告の発送日

11. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4 V

8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483